

*Pengaruh Penambahan Gadolinia Doped Ceria Terhadap Sifat Listrik Lanthanum Strontium Manganite-Yttria Stabilized Zirconia untuk Katode Solid Oxide Fuel Cell (Ni Luh Wulan Septiani)*

Akreditasi LIPI Nomor : 395/D/2012

Tanggal 24 April 2012

## **PENGARUH PENAMBAHAN GADOLINIA DOPED CERIA TERHADAP SIFAT LISTRIK LANTHANUM STRONTIUM MANGANITE-YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA UNTUK KATODE SOLID OXIDE FUEL CELL**

**Ni Luh Wulan Septiani<sup>1</sup>, Dani Gustaman Syarif<sup>2</sup> dan Endi Suhendi<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Program Studi Fisika, Jurusan Pendidikan Fisika-UPI*

*Jl. Dr. Setiabudhi 229, Bandung 40154*

<sup>2</sup>*Pusat Teknologi Nuklir Bahan dan Radiometri (PTNBR)-BATAN*

*Jl. Taman Sari 71, Bandung 40132*

*e-mail : niluhwulan@gmail.com*

*Diterima: 8 Juni 2012*

*Diperbaiki: 25 September 2013*

*Disetujui: 22 November 2013*

### **ABSTRAK**

**PENGARUH PENAMBAHAN GADOLINIA DOPED CERIA TERHADAP SIFAT LISTRIK LANTHANUM STRONTIUM MANGANITE-YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA UNTUK KATODE SOLID OXIDE FUEL CELL.** Telah dilakukan penelitian mengenai pengaruh penambahan *Gadolinia Doped Ceria (GDC)* terhadap sifat listrik dalam hal ini konduktivitas elektronik keramik film tebal *Lanthanum Strontium Manganite-Yttria Stabilized Zirconia (LSM-YSZ)* yang digunakan sebagai katode *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)*. Pelapisan film tebal katode dilakukan dengan metode *screen printing*. Perbandingan komposisi masing-masing material yang digunakan adalah 50 : 50 : 0; 50 : 40 : 10 dan 50 : 30 : 20 untuk masing-masing *LSM*, *YSZ* dan *GDC*. Dari analisis *X-Ray Diffractometer (XRD)* yang dilakukan, setelah penambahan *GDC*, diketahui terdapat tiga fasa utama pada keramik film tebal yaitu fasa *LSM*, *YSZ* dan *GDC* serta fasa kedua yaitu  $\text{SrZrO}_3$ . Data analisis *Scanning Electron Microscope (SEM)* memperlihatkan bahwa jumlah pori dan ukuran butir *LSM* secara kualitatif meningkat dengan meningkatnya konsentrasi *GDC*. Selain itu diketahui pula dari hasil pengukuran konduktivitas elektronik dengan menggunakan teknik *Four Point Probe* bahwa penambahan *GDC* meningkatkan konduktivitas elektronik dari 0,00406 S/cm ke 1,082 S/cm pada suhu 600 °C.

**Kata kunci:** Katode, *LSM*, *YSZ*, *GDC*, *SOFC*

### **ABSTRACT**

**EFFECT OF ADDITION OF GADOLINIA DOPED CERIA ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF LANTHANUM STRONTIUM MANGANITE-YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA FOR SOLID OXIDE FUEL CELL CATHODE.** A research on the effect of adding *Gadolinia Doped Ceria (GDC)* on the electrical property, in this case is the electronic conductivity of thick film ceramic of *Lanthanum Strontium Manganite-Yttria Stabilized Zirconia (LSM-YSZ)* used as an *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)* cathode has been done. Thick film cathode was coated by screen printing method. Compositions for the cathodes were 50 : 50 : 0; 50 : 40 : 10 and 50 : 30 : 20 for *LSM*, *YSZ*, and *GDC*, respectively. *X-Ray Diffractometer (XRD)* analysis showed that after the addition of *GDC*, it was known that there were three main phases in the thick film ceramic cathode i.e. *LSM*, *YSZ*, and *GDC*. Moreover, there was a second phase in each composition of thick film ceramic cathode of  $\text{SrZrO}_3$ . *Scanning Electron Microscope (SEM)* analysis showed that the number of pores and grain size of the *LSM* part increased qualitatively with increasing concentration of the *GDC*. Moreover, the electronic conductivity measurement using the *Four Point Probe Technique* showed that the addition of *GDC* also increased the electronic conductivity from 0.00406 S/cm to 1.082 S/cm at temperature of 600 °C.

**Keywords:** Cathode, *LSM*, *YSZ*, *GDC*, *SOFC*

### **PENDAHULUAN**

*Lanthanum Strontium Manganite (LSM)* sebagai katode *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)* karena merupakan material yang sudah banyak digunakan memiliki kemiripan nilai koefisien ekspansi termal dengan

elektrolit *Yttria Stabilized Zirconia (YSZ)*. Penelitian mengenai pengoperasian katode *Lanthanum Strontium Manganite (LSM)* di berbagai suhu telah dilakukan [1]. Namun *LSM* masih optimal bekerja pada suhu tinggi yaitu diatas 900 °C [2]. Masalah yang dihadapi pengoperasian pada suhu tinggi adalah katode yang mudah rusak atau dengan kata lain umur hidup yang pendek [3]. Selain itu, masalah lain yang dihadapi oleh pengoperasian *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)* suhu tinggi adalah korosi pada logam *interconnect* jika sel *SOFC* disusun bertumpuk [4].

Katode konvensional masih bekerja pada suhu operasi 1.000 °C [4]. Oleh karena itu dilakukan beberapa upaya untuk meningkatkan kinerja dan menurunkan suhu operasi katoda, salah satunya dilakukan oleh peneliti sebelumnya dengan membuat komposit *LSM-YSZ* [5]. Namun ternyata katode *LSM-YSZ* masih optimal bekerja pada suhu tinggi yaitu diatas 800 °C [5]. Katode dikatakan baik jika memenuhi beberapa kriteria yaitu konduktivitas elektronik tinggi, kompatibilitas yang baik dengan elektrolit dan stabil dalam lingkungan oksidasi [4]. Konduktivitas elektronik katode harus memiliki nilai yang tinggi karena fungsinya sebagai penghantar elektron.

*Gadolinia Doped Ceria (GDC)* merupakan material yang sering digunakan sebagai elektrolit dan memiliki konduktivitas ionik dan konduktivitas elektronik yang lebih baik dari *YSZ* pada suhu 800 °C [6]. Konduktivitas elektronik *GDC* muncul pada suhu 600 °C [7]. Penambahan *GDC* pada komposit *LSM-YSZ* diharapkan mampu meningkatkan konduktivitas elektronik katode pada suhu rendah dan suhu intermediet. Dalam makalah ini dibahas mengenai pengaruh penambahan *GDC* terhadap sifat listrik katode *LSM-YSZ* yang dikhususkan pada konduktivitas elektronik katode.

## METODE PERCOBAAN

Serbuk *Lanthanum Strontium Manganite (LSM)* dibuat dengan menggunakan metode *sol gel* dengan suhu kalsinasi 1.000 °C selama 4 jam [8]. Prekursor yang digunakan dalam proses *sol gel* ini adalah  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dan  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (*Merc*). Ketiga prekursor dicampur dengan menggunakan asam nitrat dan di larutkan oleh *aquadest*. Kemudian dilakukan pengontrolan pH dengan menggunakan  $\text{NH}_4\text{OH}$  hingga mencapai pH 5. Larutan dipanaskan pada suhu 80 °C hingga menjadi sol dan dikeringkan pada suhu 200 °C.

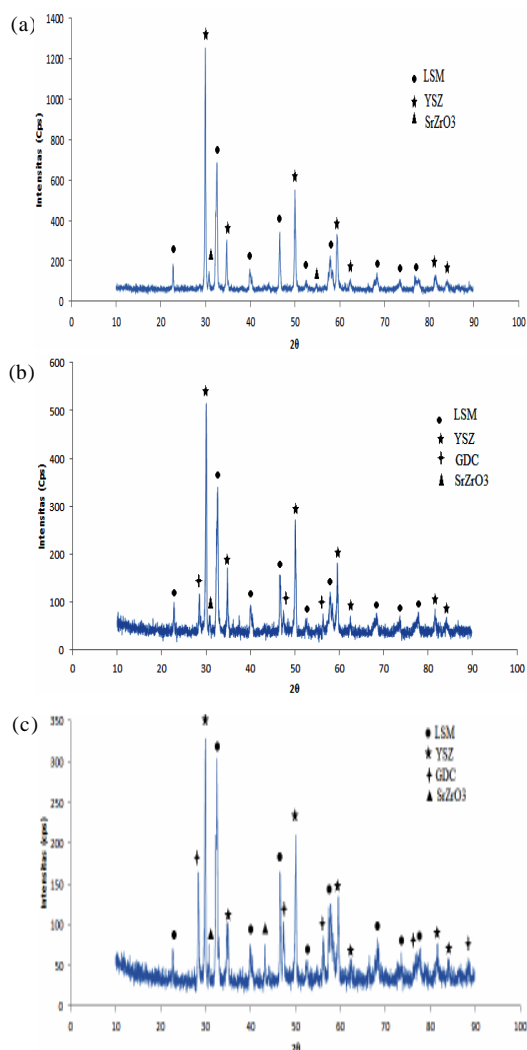
Serbuk *LSM*, *Yttria Stabilized Zirconia (YSZ)* dan *Gadolinia Doped Ceria (GDC)* dicampur dan dilakukan penggerusan dengan mortar selama 1 jam dengan komposisi 50 : 50 : 0; 50 : 40 : 10 dan 50 : 30 : 20 untuk masing-masing *LSM*, *YSZ* dan *GDC*. Campuran serbuk masing-masing dicampur dengan 30 % *Organic Vehicle* hingga menjadi pasta. Masing-masing pasta dilapiskan satu kali pada substrat alumina dengan teknik *screen*

*printing* dan kemudian disinter pada suhu 1.200 °C selama 90 menit. Kemudian dilakukan karakterisasi terhadap keramik film tebal katode *LSM-YSZ-GDC*. Karakterisasi struktur kristal dilakukan dengan menggunakan Phillips 1.835 *Diffractometer* dengan sumber Sinar-X  $\text{CuK}_\alpha$ . Karakterisasi strukturmikro dilakukan dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM) Phillips X-20* dan *EDS-DX40*. Sedangkan karakterisasi sifat listrik yaitu konduktivitas elektronik dilakukan dengan menggunakan teknik *four point probe*. Pada suhu 400 °C hingga 700 °C dengan beda 50 °C.

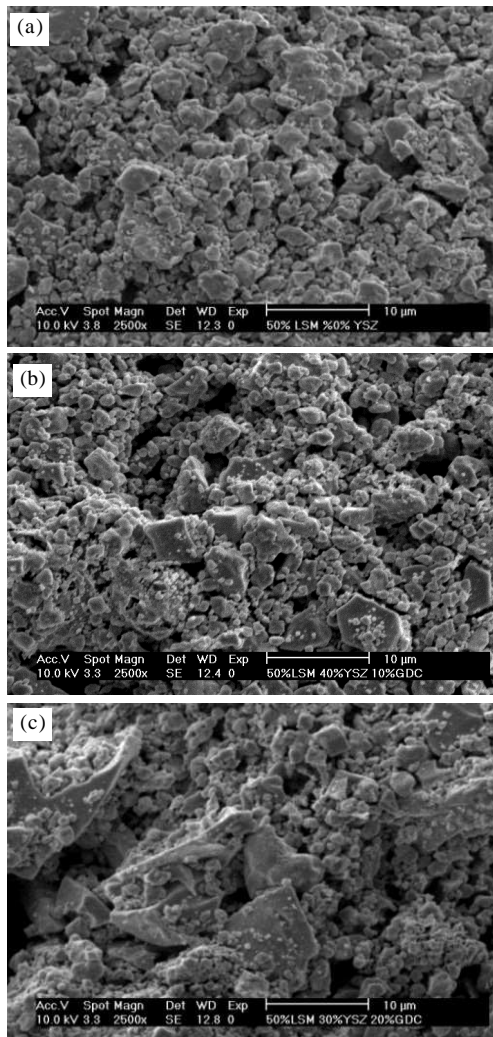
## HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola *X-Ray Diffractometer (XRD)* yang dihasilkan oleh masing-masing komposisi film tebal diperlihatkan oleh Gambar 1.

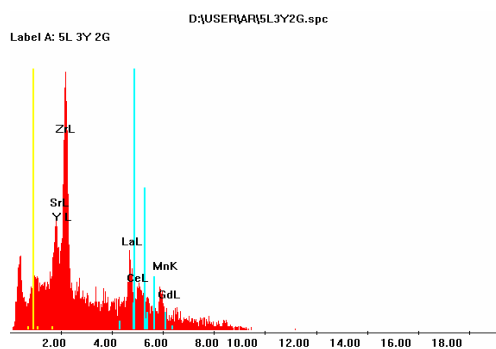
Dari Gambar 1 terlihat bahwa sebelum penambahan *Gadolinia Doped Ceria (GDC)* terdapat dua fasa utama dalam keramik film tebal dan setelah



**Gambar 1.** Pola XRD masing-masing film (a). 50LSM50YSZ (b). 50LSM40YSZ10GDC dan (c). 50LSM30YSZ20GDC.



**Gambar 2.** Strukturmikro masing-masing komposisi katode film tebal (a). 50LSM50YSZ (b). 50LSM40YSZ10GDC dan (c). 50LSM30YSZ20GDC



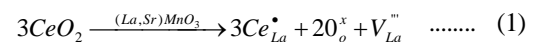
**Gambar 3.** Hasil EDS pada butir besar 50LSM30YSZ20GDC

penambahan GDC terdapat tiga fasa utama yaitu fasa Lanthanum Strontium Manganite (LSM), Yttria Stabilized Zirconia (YSZ), GDC. Namun dalam masing-masing komposisi film tebal muncul fasa kedua yaitu  $\text{SrZrO}_3$  yang tidak diharapkan. Fasa ini muncul sebagai hasil reaksi antara strontium yang terdapat dalam LSM dan  $\text{ZrO}_2$  yang terdapat pada YSZ pada suhu diatas  $1200^\circ\text{C}$  [9]. LSM yang terbentuk memiliki struktur kristal

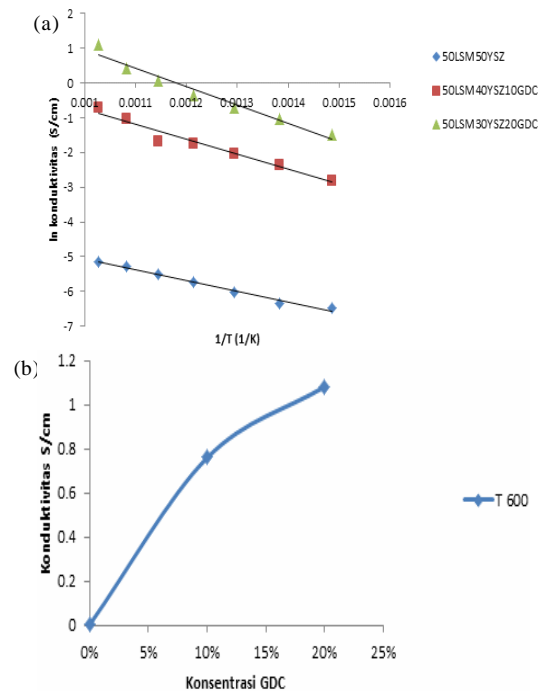
monoklinik dengan parameter kisi  $a = 5,4843 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,5349 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,7916 \text{ \AA}$  dan  $\beta = 90,746$  serta orientasi bidang (110), (200), (202), (220), (222), (132), (040), (402). YSZ yang terbentuk memiliki struktur kubik dengan parameter kisi  $a = 5.14 \text{ \AA}$  dan orientasi bidang (111), (200), (220), (311), (222), (331) dan (420). Sedangkan GDC yang terbentuk memiliki struktur kubik dengan parameter kisi  $a = 5,42 \text{ \AA}$  dan orientasi bidang (111), (220), (311) dan (331).

Sedangkan strukturmikro masing-masing komposisi katode LSM-YSZ-GDC yang dilihat dengan menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM) ditunjukkan pada Gambar 2.

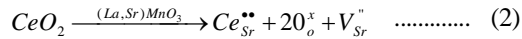
Secara kualitatif persentasi porositas meningkat dengan meningkatnya konsentrasi GDC. Selain itu terdapat beberapa butir yang membesar dengan meningkatnya konsentrasi GDC. Berdasarkan Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) yang dilakukan pada katode 50LSM30YSZ20GDC (Gambar 3), kemungkinan besar butir yang membesar adalah fasa LSM. Peningkatan ukuran butir LSM tersebut dapat disebabkan oleh beberapa kemungkinan yaitu kemungkinan pertama adalah  $\text{Ce}^{4+}$  dari  $\text{CeO}_2$  yang terlepas dari GDC bersubstitusi menggantikan  $\text{La}^{3+}$  pada LSM yang dapat di gambarkan dengan Persamaan (1) Kroger Vink [10].



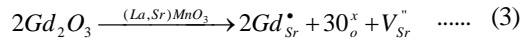
Kemungkinan kedua adalah  $\text{Ce}^{4+}$  dari  $\text{CeO}_2$  yang terlepas dari GDC bersubstitusi menggantikan  $\text{Sr}^{2+}$  pada LSM dengan reaksi pada Persamaan (2),



**Gambar 4.** Grafik (a). ln konduktivitas terhadap  $1/T$  masing-masing komposisi katode pada rentang suhu  $400^\circ\text{C}$  hingga  $700^\circ\text{C}$  dan (b). Konduktivitas terhadap konsentrasi GDC pada suhu  $600^\circ\text{C}$



Kemungkinan terakhir adalah  $Gd^{3+}$  dari  $Gd_2O_3$  yang terlepas dari *GDC* bersubstitusi menggantikan  $Sr^{2+}$  pada *LSM* dengan reaksi pada Persamaan (3),



Ketiga reaksi pada Persamaan (1), Persamaan (2) dan Persamaan (3) menghasilkan cacat kekosongan kation bermuatan -2 dan -3 yang secara teori cacat kekosongan tersebut dapat mempermudah difusi selama *sintering* sehingga ukuran butir *LSM* meningkat. Peningkatan butir *LSM* tersebut dapat meningkatkan konduktivitas elektronik katode karena jalan bebas rata-rata yang dilalui oleh elektron semakin besar [11]. Hal ini dibuktikan dengan sifat listrik yang dihasilkan oleh masing-masing komposisi keramik film tebal katode yang ditunjukkan pada Gambar 3.

Berdasarkan Gambar 3(a) masing-masing komposisi keramik film tebal katode menunjukkan karakteristik semikonduktor dimana konduktivitas meningkat dengan meningkatnya suhu dari 400 °C hingga 700 °C. Selain itu keramik film tebal katode *LSM-YSZ-GDC* memiliki energi aktivasi dalam rentang 0,26 eV hingga 0,46 eV. Konduktivitas katode meningkat dengan meningkatnya konsentrasi *GDC*. Pada suhu 600 °C, dimana katode diharapkan dapat bekerja dengan baik, konduktivitas elektronik terhadap konsentrasi ditunjukkan oleh Gambar 3(b), sedangkan konduktivitas elektronik keramik film tebal katode meningkat dengan meningkatnya konsentrasi *GDC*.

Pada suhu 600 °C konduktivitas listrik katode meningkat dengan meningkatnya konsentrasi *GDC* yaitu 0,00406 S/cm, 0,760 S/cm dan 1,082 S/cm untuk masing-masing 50*LSM*50*YSZ*, 50*LSM*40*YSZ*10*GDC* dan 50*LSM*30*YSZ*20*GDC*. Namun nilai-nilai tersebut masih dibawah nilai konduktivitas elektronik katode konvensional *LSM-YSZ* yang dihasilkan oleh peneliti sebelumnya pada suhu 1.000 °C yaitu 2,34 S/cm. Sedangkan pada suhu 700 °C konduktivitas elektronik katode 50*LSM*30*YSZ*20*GDC* mencapai nilai 2,975 S/cm. Dalam penelitian ini, katode diharapkan dapat bekerja dengan baik pada suhu 600 °C. Nilai konduktivitas yang rendah ini disebabkan oleh kehadiran fasa kedua yaitu  $SrZrO_3$  yang bersifat isolator yang baik dan dapat menurunkan konduktivitas elektronik secara keseluruhan.

## KESIMPULAN

Penambahan *Gadolinia Doped Ceria (GDC)* membuat keramik film tebal katode memiliki tiga fasa utama yaitu fasa *Lanthanum Strontium Manganite (LSM)*, *Ytria Stabilized Zirconia (YSZ)* dan *GDC*. Selain itu muncul fasa kedua yaitu  $SrZrO_3$ . Dalam hal strukturmikro, porositas dan ukuran butir *LSM* semakin meningkat dengan meningkatnya konsentrasi *GDC*. Konduktivitas elektronik katode meningkat dengan meningkatnya konsentrasi *GDC*. Pada suhu 600 °C konduktivitas elektronik meningkat dari 0,00406 S/cm ke 1,082 S/cm dengan meningkatnya konsentrasi *GDC* dari 0 % menjadi 20 %. Katode *LSM-YSZ-GDC* belum dapat beroperasi dengan baik pada suhu 600 °C atau dibawah suhu operasi katode konvensional.

## DAFTAR ACUAN

- [1]. V. R. WANDEKAR, B. N. WAI, BHARADWAJ, *Solid State Sciences*, **11** (2009) 240-250
- [2]. T. KAWADA and T. ISIHARA, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Springer, New York, Hlm, (2009)147-161
- [3]. D. G. SYARIF, *et al.*, Effect of LSGM Addition on Electrical Characteristic of 8YSZ Ceramics for Solid Electrolyte, *Being Submitted to ASMP 2012, Chinai India*, (2012)
- [4]. S. C. SINGHAL, *The Electrochemical Society Interface*, (2007) 41-44
- [5]. J. PIAO, *Journal of Power Sources*, **175** (2008) 288-295
- [6]. L. D. JADHAV, *et al.*, *Bull Material Science*, **30** (2007)97-100
- [7]. WANG, XIAODI, Ionic Conducting Composite as Electrolyte for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Licentiate Thesis in Functional Materials Division School of Information and Communication Technology Royal Institute of Technology*, Stockholm, (2010)
- [8]. SYARIF, D. G. SOEPRIYANTO, SYONI, ISMUNANDAR, *Journal of The Ceramic Society*, **49** (2) (2013) 52-59
- [9]. T. Y. CHIH-CHUNG, *et al.*, *Materials Chemistry and Physics*, **81** (2003) 134-142
- [10]. S. C. SINGHAL, *Solid State Ionics*, **135** (2000) 305-313
- [11]. VAN VLACK L.H., *Elemen-Elemen Ilmu dan Rekayasa Material, Alih Bahasa: Ir. SRIATI DJAPRIE, M. Met.*, Edisi keenam, Erlangga, Jakarta, (2004)287-2